

WINDOW GLASS FOR IMAGE SENSOR

Patent Number: JP7172868
Publication date: 1995-07-11
Inventor(s): GOTO MAKOTO
Applicant(s): TOSHIBA GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7172868
Application Number: JP19930342977 19931214
Priority Number(s):
IPC Classification: C03C17/23
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To prevent the generation of noise of a solid imaging device caused by radioactive isotope from a window for image sensor by restricting the sum of the radioactive isotope contained in both of a glass substrate and a reflection preventive film.

CONSTITUTION: The sum of the radioactive isotope contained in both of the glass substrate 1 and the reflection preventive film 2 is controlled to ≤ 100 ppb and the sum of alpha-ray emitting quantity from both of the glass substrate 1 and the reflection preventive film 2 is controlled to $\leq 0.05/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ by applying the 2-3 kinds of the reflection preventive films 2L and 2H selected from Al_2O_3 , Y_2O_5 , Ta_2O_5 , SiO_2 , MgF_2 , SrF_2 by two layers on every one side of the surface of the glass substrate 1, which has the composition of, for example, 72.1% SiO_2 , 4.5% Al_2O_3 , 11.0% B_2O_3 , 6.7% Na_2O , 1.9% K_2O , 0.5% Li_2O , 2.3% MgO , 0.6% As_2O_3 and 0.4% Sb_2O_3 by wt.% of each high purity raw material, contains 24ppb U, 8ppb Th and 1ppb Ra and alpha-ray emitting quantity from the substrate 1 is $0.03\text{c}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ and is optically ground into a prescribed dimension.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-172868

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 3 C 17/23

// G 0 2 B 1/11

G 0 2 B 1/10

A

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-342977

(22) 出願日 平成5年(1993)12月14日

(71) 出願人 000221292

東芝硝子株式会社

静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5

(72) 発明者 後藤 誠

静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 東芝硝子株式会社内

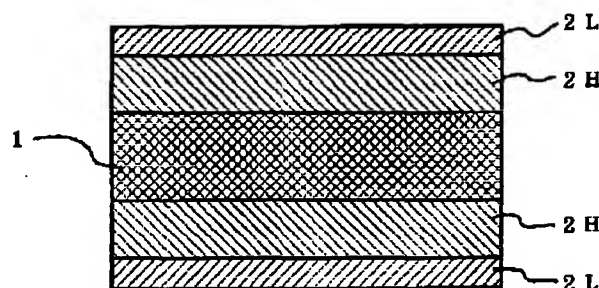
(54) 【発明の名称】 イメージセンサ用窓ガラス

(57) 【要約】

【目的】 ガラスからの放射線放出に起因する固体撮像素子のノイズ発生がないイメージセンサ用窓ガラスを提供すること。

【構成】 ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスにおいて、ガラス基板と反射防止膜の双方に含まれる放射性同位元素の含量を100ppb以下とし、 α 線放出量を $0.05\text{c}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下としたもの。

【効果】 以上の構成により、反射防止効果において従来品と変わることなく高い透過率特性を有し、かつ放射線の放出量が低く、イメージセンサの窓ガラスとして使用した場合、ガラスおよび反射防止膜からの放射線に起因するノイズの発生を著しく低減することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスにおいて、ガラス基板と反射防止膜の双方に含まれる放射性同位元素の含量が100ppb以下であることを特徴とするイメージセンサ用窓ガラス。

【請求項2】 ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスにおいて、ガラス基板と反射防止膜の双方からの α 線放出量の含量が $0.05\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下であることを特徴とするイメージセンサ用窓ガラス。

【請求項3】 前記反射防止膜を構成する材質として、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化珪素、弗化マグネシウム、弗化ストロンチウムから選ばれる2種または3種を使用したことを特徴とする請求項1または2に記載のイメージセンサ用窓ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビデオカメラ等に使用されるイメージセンサのパッケージ窓用として用いられるガラスに関し、特にイメージセンサのノイズ発生を低減させたイメージセンサ用窓ガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】固体撮像素子（イメージセンサ）は、受光素子であるLSIチップをアルミナセラミックパッケージ内に納め、その受光面に色分解モザイクフィルターを重ねてワイヤボンディングし、さらにその上にカバーガラスをエポキシ樹脂または、ガラスフリットを用いて封着した構造となっている。ここで用いられるカバーガラスは、アルミナセラミックパッケージとの気密封着によりLSIチップを保護するだけでなく受光面へ効率的に光を導入するため、内部欠陥の少ない光学的に均質な材料特性、高い透過率特性が要求される。このためカバーガラス表面に弗化マグネシウム膜等の反射防止膜を被膜したものが用いられている。

【0003】一方、通常のICはもちろん、大容量メモリ素子など各種超LSIチップ半導体装置において、アセンブリに使用される気密封着用低融点ガラスあるいはその充填剤（フィラー）が α 線粒子を放出し、ソフトエラーを発生することが知られている。これは、主として低融点ガラスの線膨脹係数の調整および強度向上を目的として使用される充填剤（例えば、ジルコン ZrSiO_4 など）が原因であり、放射性元素の分離が困難である封着物質が使用された結果、 α 線放射率が著しく増大し、高集積ICの封止材料として用いることは適当でないことが判明している。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】テレビカメラなどに応用されるイメージセンサとしての固体撮像素子は、高解像度化の要請からしだいに画素数を増加させる方向にあ

る。同時にカメラ一体型VTRの小型、軽量化の進展とともに、光学系は、1/2インチ系から1/3インチ系、さらには1/4インチ系へと縮小化が進んでいる。したがって画素面積が全体的に縮小化され更に画素数が増加するため、一画素当たりの信号レベルは相対的に低下し、従来問題にならなかった微小ノイズが画質向上の大きな妨げとなってきている。固体撮像素子の高解像度化を達成するためには、一画素当りの感度を上げるとともにできるだけノイズを減らす必要がある。

【0005】それに関連してCCDなどイメージセンサの窓ガラスが放射性元素を大量に含有し放射性元素が崩壊する際に放出される各種放射線が、イメージセンサに誤動作を引き起こしノイズとなることが見出され、すでに高純度に精製された原料を使用するなど放射線に対する対策を施された基板ガラスの開発が進められている。

【0006】ところが、上述のようにイメージセンサ用窓ガラスでは、高い透過率特性が要求されるため、その表面に反射防止膜が被膜されて使用される。この結果、ガラスからの放射線が問題のないレベルまで低減されても、反射防止膜に含まれる放射性元素から放出される放射線によって、同様にイメージセンサに誤動作が発生しノイズとなることが判明した。

【0007】本発明は、これらの事情を考慮してなされたもので、反射防止膜を含めたイメージセンサ用窓ガラスからの放射性同位元素に起因する固体撮像素子のノイズ発生がないイメージセンサ用窓ガラスを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するために、ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスにおいて、ガラス基板と反射防止膜の双方に含まれる放射性同位元素の含量を100ppb以下としたものである。

【0009】また、ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスからの α 線放出量を $0.05\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下とした。

【0010】さらに、これらいずれかの要件を満たし、反射防止膜を構成する材質として、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化タンタル、酸化珪素、弗化マグネシウム、弗化ストロンチウムから選ばれる2種または3種を使用し、2層ないし3層積層したものである。

【0011】

【作用】次に本発明の作用と、上記数値限定理由を説明する。

【0012】反射防止膜は通常、2層または3層で十分な反射防止効果が得られる。2層の場合、ガラス基板側から高屈折率膜、ついで低屈折率膜を被膜する。また3層の場合、ガラス基板側から中間屈折率の膜、高屈折率の膜そして低屈折率の膜を順次被膜することで光学的に反射防止効果が得られる。上記酸化アルミニウム、酸化

イットリウム、酸化タンタル、酸化珪素、弗化マグネシウム、弗化ストロンチウムは、いずれもその材質を精製することができ、含有される α 線放出性元素を100ppb以下、好ましくは50ppb以下の極低量に抑えることが可能である。

【0013】ガラス基板として、たとえば特願平4-322753号に記載されたガラスを用い、上記材質からなる反射防止膜を被着させることによって、ガラス基板と反射防止膜の双方に含まれる放射性同位元素の含量を100ppb以下とすることができる。これら双方の放射性同位元素含有量が100ppbを越えると、 α 線放出量が $0.05\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ を越えて増大し、イメージセンサにおけるノイズ発生が顕著となる。したがって、反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスからの α 線放出量は $0.05\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下に抑えることが好ましい。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。本発明の実施例を表1および表2に示す。これらの表中試料No.1ないしNo.12は本発明の実施例を示し、No.13ないしNo.15は従来例である。また表中の膜厚は光学膜厚で、 $\lambda = 530\text{ nm}$ 、 α 線放出量の単位は上記同様 $\text{c/cm}^2 \cdot \text{h}$ で示してある。

【0015】ガラス基板として、各種高純度に精製された原料を使用し質量百分率で、 SiO_2 72.1%, Al_2O_3 4.5%, B_2O_3 11.0%, Na_2O 6.7%, K_2O 1.9%, Li_2O 0.5%, MgO 2.3%, As_2O_3 0.6%, Sb_2O_3 0.4%からなる組成を有し、 α 線放射元素含有量がU 24ppb, Th 8ppb, Ra 1ppb未満で、かつガラス基板からの α 線放出量が $0.03\text{ c/cm}^2 \cdot$

hであるガラスを使用した。所定の寸法に光学研磨加工したこのガラス基板1に表1および表2に示す反射防止膜2を真空蒸着法により被着し、反射防止膜付イメージセンサ用窓ガラスの試料とした。

【0016】ここで、試料No.1ないしNo.4およびNo.13は図1に示すガラス基板1側から第1層高屈折率膜2H、第2層低屈折率膜2Lの順に片側2層ずつの反射防止膜を設けたもの、試料No.5ないしNo.12およびNo.14、No.15は図2に示すガラス基板1側から第1層中間屈折率膜2M、第2層高屈折率膜2H、第3層低屈折率膜2Lの順に片側に3層ずつの反射防止膜を設けたものである。

【0017】これら試料より放出される α 線放出量の測定は、 2π ガスフロー式比例計数管を用いた超低レベル α 線測定装置で行ない、この測定値（反射防止膜付イメージセンサ用窓ガラスからの α 線放出量）から反射防止膜を形成する前のガラス基板のみからの α 線放出量を減じた値を反射防止膜からの α 線放出量として表中に（）書きで記した。

【0018】また、 α 線放射元素含有量は、ICP-MASSにより測定し、 α 線放出量と同様に反射防止膜付イメージセンサ用窓ガラス全体における含有量から反射防止膜を形成する前のガラス基板のみにおける含有量を減じた値を反射防止膜の α 線放射元素含有量として表中に（）書きで記した。

【0019】そして、これらの試料を実際に有効画素数58万画素のCCDチップを内蔵したアルミナパッケージに封着して、固体撮像素子に使用した場合のノイズの有無を調査した。

【0020】

【表1】

No.		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
第1層	Al_2O_3					0.25λ	0.25λ	0.25λ	0.25λ
	SiO_2								
第2層	Ta_2O_5	0.5λ	0.5λ			0.5λ	0.5λ		
	Y_2O_5			0.5λ	0.5λ			0.5λ	0.5λ
	ZrO_2								
第3層	MgF_2	0.25λ		0.25λ		0.25λ		0.25λ	
	SrF_2		0.25λ		0.25λ		0.25λ		0.25λ
α線放出量 ($c/cm^2 \cdot h$)		0.036 (0.004)	0.036 (0.004)	0.045 (0.013)	0.047 (0.015)	0.036 (0.004)	0.037 (0.005)	0.043 (0.011)	0.046 (0.014)
α線放射元素 含有量 (ppb)	U	28 (4)	29 (5)	34 (10)	34 (10)	29 (5)	30 (6)	35 (11)	35 (11)
	Th	9 (1)	10 (2)	12 (4)	13 (5)	9 (1)	9 (1)	11 (3)	12 (4)
	Ra	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
ノイズ有無		無	無	無	無	無	無	無	無

【表2】

No.		実 施 例				比 較 例		
		9	10	11	12	13	14	15
第1層	Al_2O_3						0.25λ	
	SiO_2	0.25λ	0.25λ	0.25λ	0.25λ			0.25λ
第2層	Ta_2O_5	0.5λ	0.5λ					
	Y_2O_5			0.5λ	0.5λ			
	ZrO_2					0.5λ	0.5λ	0.5λ
第3層	MgF_2	0.25λ		0.25λ		0.25λ	0.25λ	0.25λ
	SrF_2		0.25λ		0.25λ			
α線放出量 ($c/cm^2 \cdot h$)		0.037 (0.005)	0.041 (0.009)	0.044 (0.012)	0.050 (0.018)	0.079 (0.047)	0.088 (0.051)	0.087 (0.055)
α線放射元素 含有量 (ppb)	U	31 (7)	33 (9)	36 (12)	36 (12)	36 (62)	39 (65)	34 (67)
	Th	9 (1)	10 (2)	11 (3)	13 (5)	16 (8)	17 (9)	16 (8)
	Ra	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
ノイズ有無		無	無	無	無	有	有	有

【0021】表1および表2の結果より、U、Th、Raの合計含有量が100ppb以下の本発明に係るNo.1～12の試料では、α線放出量は $0.05c/cm^2 \cdot h$ 以下であって固体撮像素子におけるノイズもみられない。これに対して従来例では、同一のガラス基板を用い

ているにもかかわらずα線放出量は $0.05c/cm^2 \cdot h$ 以上に高くなり固体撮像素子におけるノイズ発生が確認された。

【0022】また、図3に示すように、本発明に係る試料No.5と従来例である試料No.14の分光透過率は、ほぼ

同等の特性を示し、光学特性においても優れたものであることが分かる。

【0023】

【発明の効果】以上のように本発明のイメージセンサ用窓ガラスは、反射防止効果において従来品と変わることなく高い透過率特性を有し、かつ放射線の放出量が低く、イメージセンサの窓ガラスとして使用した場合、ガラスおよび反射防止膜からの放射線に起因するノイズの発生を著しく低減することができる。

【0024】したがって、本発明のイメージセンサ用窓ガラスは、固体撮像素子のパッケージ用窓ガラスとして極めて好適し、固体撮像素子の小型化・高解像度化に貢

献することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る片側2層ずつの反射防止膜を設けたイメージセンサ用窓ガラスの模式的断面図である。

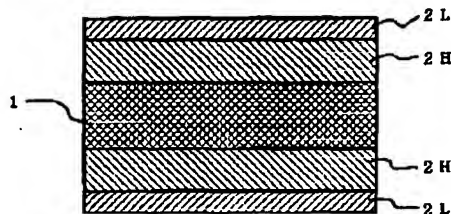
【図2】本発明に係る片側3層ずつの反射防止膜を設けたイメージセンサ用窓ガラスの模式的断面図である。

【図3】本発明に係る試料No.5と従来例である試料No.14の分光透過率特性を示す曲線図である。

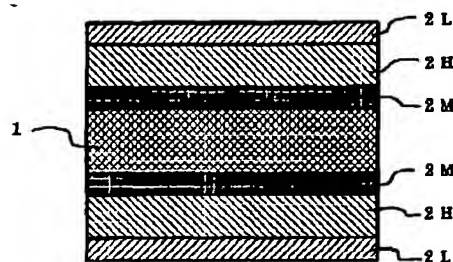
【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 反射防止膜

【図1】



【図2】



【図3】

